

# NONVOLATILE ORGANIC SEMICONDUCTOR MEMORY ELEMENT AND NONCONTACT INFORMATION MANAGEMENT DISPLAY

Patent number: JP2003163331

Publication date: 2003-06-06

Inventor: AKIYAMA ZENICHI

Applicant: RICOH KK

Classification:

- international: *C08K5/03; C08K5/18; C08K5/23; C08K5/30; C08K5/3467; C08L29/12; C08L39/04; C08L61/26; C08L65/00; G06K19/07; G06K19/077; H01L21/8247; H01L27/105; H01L29/788; H01L29/792; H01L51/00; C08L61/26; C08K5/00; C08L29/00; C08L39/00; C08L61/00; C08L65/00; G06K19/07; G06K19/077; H01L21/70; H01L27/105; H01L29/66; H01L51/00; C08L61/00; (IPC1-7): H01L27/105; C08K5/03; C08K5/18; C08K5/23; C08K5/30; C08K5/3467; C08L29/12; C08L39/04; C08L61/26; C08L65/00; G06K19/07; G06K19/077; H01L21/8247; H01L29/788; H01L29/792; H01L51/00*

- european:

Application number: JP20010362948 20011128

Priority number(s): JP20010362948 20011128

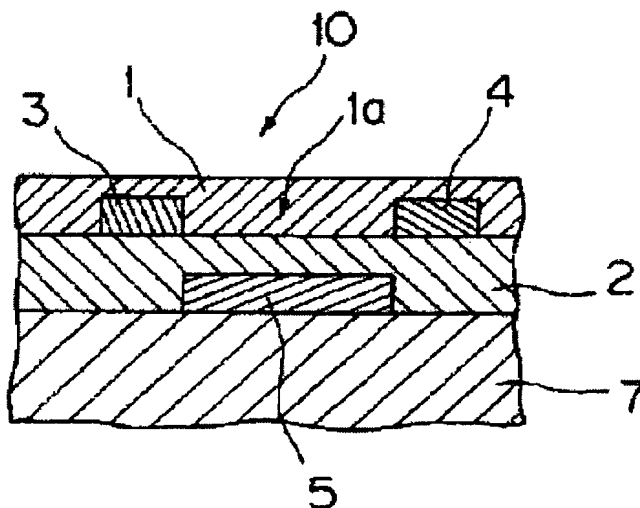
Report a data error here

## Abstract of JP2003163331

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonvolatile organic semiconductor memory element at a low cost and to provide an intelligent tag comprising it.

**SOLUTION:** The nonvolatile organic semiconductor memory element 10 comprises an organic semiconductor layer 1 and an organic ferroelectric layer 2 provided on the lower surface thereof wherein information is stored utilizing the hysteresis characteristics of the organic ferroelectric layer 2. A source electrode 3 and a drain electrode 4 are provided in the organic semiconductor layer 1 to touch the upper surface of the organic ferroelectric layer while being spaced apart from each other. A gate electrode 5 is provided in the organic ferroelectric layer 2 beneath a channel region 1a between the source electrode 3 and the drain electrode 4 flush with the lower surface of the organic ferroelectric layer 2.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-163331

(P 2 0 0 3 - 1 6 3 3 3 1 A)

(43) 公開日 平成15年6月6日(2003.6.6)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01L 27/105		C08K 5/03	4J002
C08K 5/03		5/18	5B035
5/18		5/23	5F083
5/23		5/30	5F101
5/30		5/3467	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-362948(P 2001-362948)

(22) 出願日 平成13年11月28日(2001.11.28)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

(72) 発明者 秋山 善一

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(74) 代理人 100060690

弁理士 瀧野 秀雄

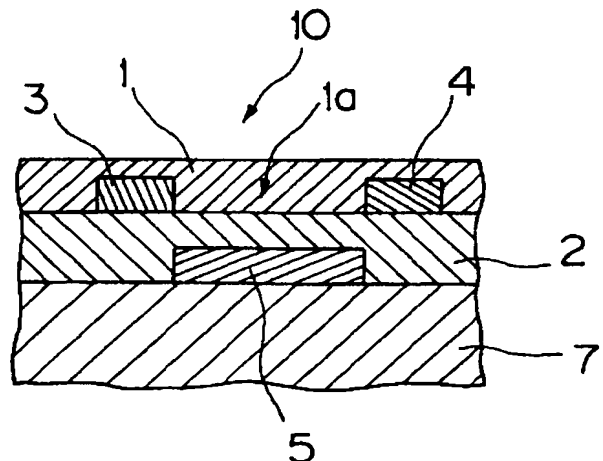
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不揮発性有機半導体記憶素子及びそれを有する非接触情報管理表示装置

(57) 【要約】

【課題】 不揮発性有機半導体記憶素子を低コストで提供することを第1の目的とし、そして、かかる不揮発性有機半導体記憶素子を実装したインテリジェントタグを提供することを第2の目的とする。

【解決手段】 有機半導体層1とその下面に設けた有機強誘電体層2とを有する不揮発性有機半導体記憶素子10において、前記有機強誘電体層2のヒステリシス特性を利用して情報を記憶するようにする。前記有機半導体層1中には、間隔をあけて前記有機強誘電体層2の上面に接するように設けたソース電極3とドレイン電極4とを有し、そして、前記有機強誘電体層2中には、前記ソース電極3とドレイン電極4との間のチャネル領域1aの下方の部分に有機強誘電体層2の下面と同一平面となるように設けたゲート電極5を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機半導体層とその上面もしくは下面に設けた有機強誘電体層とを有する不揮発性有機半導体記憶素子であって、前記有機強誘電体層のヒステリシス特性を利用して情報を記憶するようにしたことを特徴とする不揮発性有機半導体記憶素子。

【請求項 2】 有機半導体層とその上面もしくは下面に設けた有機強誘電体層とを有する不揮発性有機半導体記憶素子であって、前記有機半導体層中には、間隔をあけて前記有機強誘電体層の上面に接するように設けたソース電極とドレイン電極とを有し、そして、前記有機強誘電体中には、前記ソース電極とドレイン電極との間のチャネル領域の下方の部分に有機強誘電体層の下面と同一平面となるように設けたゲート電極を有することを特徴とする不揮発性有機半導体記憶素子。

【請求項 3】 前記チャネル領域の上方の有機半導体層の上面に対向電極を有することを特徴とする請求項 2 に記載の不揮発性有機半導体記憶素子。

【請求項 4】 前記不揮発性有機半導体記憶素子がプラスチック基板上に形成されていることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の不揮発性有機半導体記憶素子。

【請求項 5】 前記有機半導体層が、①ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン並びにそれらのハロゲン化誘導体及びカルコゲン化誘導体よりなる群から選択されるアセン分子材料、②フタロシアニン系化合物、アゾ系化合物及びペリレン系化合物よりなる群から選ばれる顔料及びその誘導体、③ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、ジフェニルメタン化合物、スチルベン化合物、アリーールビニル化合物、ピラゾリン化合物、トリフェニルアミン化合物及びトリアリーールアミン化合物よりなる群から選択される低分子化合物及びその誘導体、或いは、④ポリチオフェン、長鎖アルキルポリチオフェン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ピレンホルムアルデヒド樹脂及びエチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂よりなる群から選択される高分子材料で構成されていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の不揮発性有機半導体記憶素子。

【請求項 6】 前記有機強誘電体層が、ポリフッ化ビニリデン、フッ化エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン/三フッ化エチレン共重合体、シアノ化ビニリデン、ポリウレア、TGS、及び、ロッシェル塩よりなる群から選択される有機強誘電体材料で構成されていることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の不揮発性有機半導体記憶素子。

【請求項 7】 前記請求項 1～6 のいずれかに記載された不揮発性有機半導体記憶素子と、高周波アンテナと、受信した高周波を電力に変換する素子と、情報演算素子と、表示素子と、を備えたことを特徴とする非接触情報

管理表示装置。

【請求項 8】 前記非接触情報管理表示装置がインテリジェントタグであることを特徴とする請求項 7 に記載の非接触情報管理表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、不揮発性有機半導体記憶素子及びそれを有する非接触情報管理表示装置に関し、さらに、詳しくは、有機強誘電体層のヒステリシス特性を利用して情報を記憶するようにした不揮発性有機半導体記憶素子及びそれを有する非接触情報管理表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】Si 半導体素子にみられる不揮発性記憶素子は、大別すると 2 種類ある。その一つは、浮遊ゲートにホットキャリアを注入して、その注入した電荷の作用によりトランジスタ動作点をシフトさせる EEPROM であり、そして、他の一つは、強誘電体のヒステリシス特性を利用する不揮発性記憶素子である。また、前記強誘電体を用いた不揮発性記憶素子にも、2 種類ある。その一つは、強誘電体キャパシタの分極反転電流の差を検知する方式であって、FRAM（登録商標）と呼ばれるものである。この強誘電体を用いた不揮発性記憶素子は、現在製品化されている。他の一つは、J. L. Moll and Y. Tarui: IEEE Trans. Electron Devices (Solid-State Res. Conf. Abs. ), ED-10, 338 (1963) に示された方式のものであって、強誘電体ゲートトランジスタと呼ばれ、古くから知られているものであるが、いまだ実用化なされていない。

【0003】EEPROM と同じ原理に基づいて、有機半導体素子を構成した場合、以下のような原理的に不可能な事態が発生する。即ち、浮遊ゲートに相当する有機絶縁膜に電荷を注入した場合、永久分極を示し、一旦、書き込まれた情報は再度、消去/書き込みが出来なくなってしまうという現象が発生する。この現象は、絶縁性有機物のエレクトレット現象として斯界で知られる。

【0004】強誘電体ゲートトランジスタは、1T（1 トランジスタ）で記憶が可能であるのに対し、FRAM の 1 つの記憶ビットは、1T1C（1 トランジスタ、1 キャパシター）で構成され、構造的に不利である。したがって、強誘電体ゲートトランジスタ構造で不揮発性有機半導体記憶素子を作製するのが好適と思われる。特開平 2000-269515 号公報には、有機半導体トランジスタのキャリア移動度を高める試みとして、無機強誘電体材料をゲート絶縁膜として採用した発明が提案されている。しかし、この発明では、有機強誘電体材料の特性に基づく不揮発性メモリについては、探求されていない。

【0005】近年、有機半導体材料は、Si 及び GaAs に続く第三の半導体材料として注目されており、その

活発な開発がなされている。有機半導体材料は、150℃以下の低温で成膜され、しかも、使用する基板の選択の自由度が向上するので、有機半導体材料を用いると、比較的安価な製造装置にて簡便に半導体装置が作製できるという利点がある。また、有機エレクトロルミネセンス(EL)表示素子にみられるように、有機半導体材料は、発光特性があるものがあるので、Si単独、或いは、GaAs単独で成し得なかったモノリシックOEC(光電子集積回路)が実現のものになりつつある。

【0006】しかし、有機半導体材料は、その性能を示すキャリア移動度が $1\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ S}^{-1}$ 程度であり、Siのそれと比較すると約2～3桁低いので、有機半導体を有する半導体装置が現状のSiデバイスに置き換わることは困難であるが、将来的には、両者は住み分けされ、個々に発展していくものと予想される。

【0007】このような状況において、物流革命が進行してきた。そして、物流革命の進行に伴って、インテリジェントタグの技術開発が物流分野で要請されるようになってきた。図7は、物流分野で要請されているインテリジェントタグを示す概念図である。図7に示すように、インテリジェントタグは、従来の非接触ICカードに表示機能を持たせたものであって、導電性高分子配線からなるアンテナ部、有機半導体素子からなる演算部、記憶部、及び、有機EL素子からなる表示部で構成されたものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の不揮発性有機半導体記憶素子は、前記したように、無機強誘電体層を有したものであるもので、その成膜に大がかりな成膜装置を必要とし、そのために、製造コストが高くなるという問題があった。また、物流分野で要請されているインテリジェントタグは、可撓性があるので、これに実装できる不揮発性有機半導体記憶素子の開発は困難であった。それ故、不揮発性有機半導体記憶素子を搭載したインテリジェントタグは、未だ、提案されていない。

【0009】本発明は、かかる問題を解決することを目的としている。即ち、本発明は、不揮発性有機半導体記憶素子を低コストで提供することを第1の目的とし、そして、かかる不揮発性有機半導体記憶素子を実装したインテリジェントタグを提供することを第2の目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、インテリジェントタグに実装できる不揮発性有機半導体記憶素子及びこれを実装したインテリジェントタグを低コストで提供するために探求したところ、有機半導体層とその上面もしくは下面に設けた有機強誘電体層とを組み合わせれば、前記有機強誘電体層のヒステリシス特性を利用して情報を記憶できることを見だし、そして、かかる取り扱いやすい有機半導体記憶素子をインテリジェントタグ

に搭載したところ、その機能を十分に発揮できるインテリジェントタグを低コストで提供できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、請求項1に記載された発明は、上記目的を達成するために、有機半導体層とその上面もしくは下面に設けた有機強誘電体層とを有する不揮発性有機半導体記憶素子であって、前記有機強誘電体層のヒステリシス特性を利用して情報を記憶するようにしたことを特徴とする不揮発性有機半導体記憶素子である。

10 【0012】請求項2に記載された発明は、請求項1に記載された発明において、有機半導体層とその上面もしくは下面に設けた有機強誘電体層とを有する不揮発性有機半導体記憶素子であって、前記有機半導体層中には、間隔をあけて前記有機強誘電体層の上面に接するように設けたソース電極とドレイン電極とを有し、そして、前記有機強誘電体層中には、前記ソース電極とドレイン電極との間のチャンネル領域の下方の部分に有機強誘電体層の下面と同一平面となるように設けたゲート電極を有することを特徴とする不揮発性有機半導体記憶素子である。

20 【0013】請求項3に記載された発明は、請求項2に記載された発明において、前記チャンネル領域の上方の有機半導体層の上面に対向電極を有することを特徴とするものである。

【0014】請求項4に記載された発明は、請求項2又は3に記載された発明において、前記不揮発性有機半導体記憶素子がプラスチック基板上に形成されていることを特徴とするものである。

30 【0015】請求項5に記載された発明は、請求項1～4のいずれかに記載された発明において、前記有機半導体層が、①ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン並びにそれらのハロゲン化誘導体及びカルコゲン化誘導体よりなる群から選択されるアセン分子材料、②フタロシアニン系化合物、アゾ系化合物及びベリレン系化合物よりなる群から選ばれる顔料及びその誘導体、③ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、ジフェニルメタン化合物、スチルベン化合物、アリールビニル化合物、ピラゾリン化合物、トリフェニルアミン化合物及びトリアリールアミン化合物よりなる群から選択される低分子化合物及びその誘導体、或いは、④ポリチオフェン、長鎖アルキルポリチオフェン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ピレンホルムアルデヒド樹脂及びエチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂よりなる群から選択される高分子材料で構成されていることを特徴とするものである。

40 【0016】請求項6に記載された発明は、請求項1～5のいずれかに記載された発明において、前記有機強誘電体層が、ポリフッ化ビニリデン、フッ化エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン/三フッ化エチレン共重合

50

体、シアノ化ビニリデン、ポリウレア、TGS、及びロッシェル塩よりなる群から選択される有機強誘電体材料で構成されていることを特徴とするものである。

【0017】請求項7に記載された発明は、前記請求項1～6のいずれかに記載された不揮発性有機半導体記憶素子と、高周波アンテナと、受信した高周波を電力に変換する素子と、情報演算素子と、表示素子と、を備えたことを特徴とする非接触情報管理表示装置である。

【0018】請求項8に記載された発明は、前記請求項7に記載された発明において、前記非接触情報管理表示装置がインテリジェントタグであることを特徴とするものである。

【0019】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の一実施の形態を示す不揮発性有機半導体記憶素子の断面図である。図2は、本発明の他の一実施の形態を示す不揮発性有機半導体記憶素子の断面図である。図3は、本発明の他の一実施の形態を示す不揮発性有機半導体記憶素子における有機強誘電体層のヒステリシス特性を示すグラフである。図4は、本発明の一実施の形態を示す不揮発性有機半導体記憶素子の強誘電状態とトランジスタ動作との関係を示す説明図であって、(a)は、ON状態を示し、

(b)は、OFF状態を示す。図5は、本発明の一実施の形態を示す不揮発性有機半導体記憶素子の電源接続の説明図である。図6は、電圧-静電容量測定例とメモリーウィンドウを示す。

【0020】図1、2において、10、20は、不揮発性有機半導体記憶素子である。不揮発性有機半導体記憶素子10、20は、有機半導体層1とその下面に設けた有機強誘電体層2とを有している。前記有機半導体層1中には、間隔をあけて前記有機強誘電体層2の上面に接するように設けたソース電極3とドレイン電極4とを有し、そして、前記有機強誘電体層2中には、前記ソース電極3とドレイン電極4との間のチャンネル領域1aの下方の部分に有機強誘電体層2の下面と同一平面となるように設けたゲート電極5を有している。前記ソース電極及びドレイン電極4の表面には、良好なオーミックコンタクトを有機半導体層1との間でとるために、電荷輸送材よりなる層を設けてもよく、この場合、ソース電極3及びドレイン電極4は、それぞれ、電荷輸送層を含めてソース領域及びドレイン領域となる。

【0021】不揮発性有機半導体記憶素子10、20は、前記有機強誘電体層2のヒステリシス特性を利用して情報を記憶するようになっている。

【0022】図3は、有機強誘電体層2のヒステリシス特性を示すものであるが、図3に示すように、本発明における有機強誘電体層2は、電界により分極構造が変化して2値の安定状態を保持するので、分極値において2値の状態を有している。図3において、電界強度が0M V/mであるときに、曲線がY軸と交わる点を残留分極

といい、+Pr、-Prにて固有化される。

【0023】図4(a)の有機強誘電体層2は、矢印で示す如く、上向きに分極されているので、有機半導体層1に逆極性電荷が誘起・保持されている。この際、有機半導体層1がp型であれば、ソース電極3とドレイン電極4との間にチャンネルが形成されるので、トランジスタはON状態になる。一方、図4(b)の有機強誘電体層2は、矢印で示す如く、下向きに分極されているので、チャンネルは形成されない。このように、有機強誘電体層2の分極の方向によってチャンネルコンダクタンスが2値を持つこととなる。本発明の不揮発性有機半導体記憶素子10、20は、このような原理によって分極書き込み可能となる。また、図5に示すように、ゲート電極5とソース電極3との間にバイアスをかけることによって分極書き込みが可能となる。

【0024】本発明は、このように有機半導体層1とその下面に設けた有機強誘電体層2とを有しているので、有機強誘電体層2のヒステリシス特性を利用して情報を記憶できるようにした不揮発性有機半導体記憶素子10、20を低コストで提供でき、しかも、かかる不揮発性有機半導体記憶素子10、20は、柔軟なインテリジェントタグに実装できる。

【0025】本発明の不揮発性有機半導体記憶素子10、20は、前記チャンネル領域1aの上方の有機半導体層1の上面に対向電極6を有している。このように、チャンネル領域1aの上方の有機半導体層1の上面に対向電極6を有していると、対向電極6により有機強誘電体層2への分極書き込みをすることができる。

【0026】本発明の不揮発性有機半導体記憶素子10、20は、その各種機能膜が有機材料で構成されているが、これらの機能膜は最大成膜温度が150℃以下にて成膜できるので、本発明の不揮発性有機半導体記憶素子10、20は、柔軟なプラスチック基板7上に形成することができる。このように、不揮発性有機半導体記憶素子10、20を柔軟なプラスチック基板7上に形成すると、これを柔軟なインテリジェントタグに組み込むことが可能となる。

【0027】前記有機半導体層1は、例えば、①ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン並びにそれらのハロゲン化誘導体及びカルコゲン化誘導体よりなる群から選択されるアセン分子材料、②フタロシアニン化合物、金属置換フタロシアニン配位化合物等のフタロシアニン系化合物、アゾ系化合物及びベリレン系化合物よりなる群から選ばれる顔料及びその誘導体、③ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、ジフェニルメタン化合物、スチルベン化合物、アリールビニル化合物、ピラゾリン化合物、トリフェニルアミン化合物及びトリアリールアミン化合物よりなる群から選択される低分子化合物及びその誘導体、或いは、④ポリチオフェン、長鎖アルキルポリチオフェン、ポリ-N-

ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ピレンホルムアルデヒド樹脂及びエチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂よりなる群から選択される高分子材料で構成されるが、好ましくは、ペンタセンで構成される。ペンタセンは、LinらによるIEEE 54th Annual Device Research Conference, 1996, page 80、及び、BrownらによるJ. Appl. Phys. 79, 4 (1996) 2136において言及されている。これら有機半導体材料は、例えば、真空蒸着法にて簡便に有機半導体層1に形成できる。これらの事項については、特開平11-251601公報に記載されている。

【0028】前記有機半導体層1は、前記有機半導体材料を、真空蒸着法を用いなく、塗布・乾燥により形成することができるが、特に、その好適な材料としては、 $\pi$ 共役高分子材料が挙げられる。ポリチオフェンは、 $\pi$ 共役高分子材料として、典型的なものである。ポリチオフェンは、溶媒に対する溶解性が低いので、トルエン、クロロホルム等の良溶媒に可溶化させるが、長鎖アルキル基を基本骨格に導入した長鎖アルキルポリチオフェンを用いてもよい。また、ポリチオフェン、フルオレン系化合物高分子の poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene)を用いてもよい。この材料は、SirringhusらによるSCIENCE 290 15 (2000) 2123に記載されている。

【0029】このように、有機半導体層1は、前記のような有機半導体材料で構成されているので、その層を形成するために蒸着、塗布・乾燥といった簡易な方法を採用することが可能となり、そのために、製造コストの削減及び素子コストの低減に有効となる。

【0030】前記有機強誘電体層2は、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン/三フッ化エチレン共重合体、シアノ化ビニリデン、ポリウレア、TGS、及び、ロッシェル塩よりなる群から選択される有機強誘電体材料で構成されるが、好ましくは、ポリフッ化ビニリデン/三フッ化エチレン共重合体で構成される。有機強誘電体層2は、このように有機強誘電体材料で構成されているので、その層を形成するために蒸着、塗布・乾燥といった簡易な方法を採用することが可能となり、そのために、製造コストの削減及び素子コストの低減に有効となる。

【0031】前記ソース電極3、ドレイン電極4、ゲート電極5及び対向電極6は、例えば、クロム(Cr)、チタン(Ti)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、ニッケル(Ni)、金(Au)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、銀(Ag)、錫(Sn)、導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチアジル、及び、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)等の導電性ポリマとこれらの組合せよりなる群から選択される材料で構成される。前記ソース電極3、ドレイン電極4、ゲ

ート電極5及び対向電極6は、上記金属で構成すると接触抵抗を低減して電気特性を改善することができる。前記ソース電極3、ドレイン電極4、ゲート電極5及び対向電極6の厚みは、好ましくは、30~500nmである。そして、前記ソース電極3、ドレイン電極4、ゲート電極5及び対向電極6は、例えば、蒸着、スパッタリング、化学蒸着、電着、無電解メッキ、スピンコーティング、印刷、塗布よりなる群から選択された手段を用いて形成される。

10 【0032】本発明の非接触情報管理表示装置は、前記請求項1~6のいずれかに記載された不揮発性有機半導体記憶素子と、高周波アンテナと、受信した高周波を電力に変換する素子と、情報演算素子と、表示素子と、を備えている(図7参照)。このように、本発明の非接触情報管理表示装置は、不揮発性有機半導体記憶素子と、高周波アンテナと、受信した高周波を電力に変換する素子と、情報演算素子と、表示素子と、を備えているので、情報管理と情報表示とを一体とすることが可能となり、そのために、非接触式カード、スマートタグ、インテリジェントタグ等として有用であるが、特に、インテリジェントタグとして有用である。本発明のインテリジェントタグの表示部には、好ましくは、有機EL素子が用いられる。かかる有機EL素子は、PPV等の高分子有機EL素子にて作製すると、工程の共通化がはかれるので好適である。

【0033】有機強誘電体層2の分極状態によりソース電極3とドレイン電極4との間のチャネルコンダクタンスが変化する現象は、有機半導体層1/有機強誘電体層2/ソース電極3及びドレイン電極4を積層した不揮発性有機半導体記憶素子10、20(試料)の印加電圧-静電容量変化の測定により確認することができる。このような印加電圧-静電容量変化の測定については、T. HiraiらによるJpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5219に記載されている。次に示す実施例においては、このような不揮発性有機半導体記憶素子10、20を作製して、図6に示されるようなメモリーウィンドウを測定することによって動作の確認を行った。

40 【0034】(実施例1)表面に酸化珪素膜を保護層として配置したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムよりなるプラスチック基板上にフォトリソグラフィにより、ゲート電極配置パターンと反転したレジストパターンを形成し、PEDOT(バイエル社製 Baytron P)を塗布・乾燥して30nmの膜厚に成膜した後、レジストを除去してゲート電極を形成した。この際、レジスト上のPEDOTは、レジストとともに除去され、結果として、パターン化したゲート電極が形成された。そして、ポリフッ化ビニリデン/三フッ化エチレン共重合体を真空蒸着法にて200nmの膜厚に成膜して有機強誘電体層を形成した後、この有機強誘電体層上に電極材料として金を用いてソース電極及びドレイ

ン電極を真空蒸着法にて 50 nm の膜厚に成膜して形成した。次に、これらの層の上にペンタセンを真空蒸着法にて 80 nm の膜厚に成膜して有機半導体材料層を形成した。そして、チャネル領域の上方の有機半導体層の上面に膜厚 100 nm の Al 膜からなる対向電極を真空蒸着法にて形成した。このようにして得られた不揮発性有機半導体記憶素子の C-V 特性を YHP 社製インピーダンスアナライザ (4192A) を用いて測定した。この時の測定周波数は、1 kHz を使い、交流振幅は、0.05 V を使い、そして、挿引電圧は、外部直流電源を用いて、最大 ±5.0 V まで印加した。測定されたメモリーウィンドウは、バイアス電圧 -1.2 V を中心に、最大幅 0.5 V であった。

【0035】 (実施例 2) 実施例 1 と同様にして、PET フィルムよりなるプラスチック基板上にゲート電極、有機強誘電体層、ソース電極及びドレイン電極を順次形成した。そして、これらの層の上に昇華精製した銅フタロシアニンを真空蒸着法にて 80 nm の膜厚に成膜して有機半導体材料層を形成した。次に、チャネル領域の上方の有機半導体層の上面に実施例 1 と同様にして Al 膜からなる対向電極を形成した。このようにして得られた不揮発性有機半導体記憶素子の C-V 特性を YHP 社製インピーダンスアナライザ (4192A) を用いて実施例 1 と同様にして測定したところ、測定されたメモリーウィンドウは、バイアス電圧 -8 V を中心に、最大幅 0.6 V であった。

【0036】 (実施例 3) 実施例 1 と同様にして、PET フィルムよりなるプラスチック基板上にゲート電極を形成した。そして、このゲート電極上に、フルオレン系化合物高分子である poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene) をスピンコート法にて 80 nm の膜厚に成膜して有機強誘電体層を形成した。次に、実施例 1 と同様にして、前記有機強誘電体層の上に、ソース電極、ドレイン電極及び対向電極を順次形成した。このようにして得られた不揮発性有機半導体記憶素子の C-V 特性を YHP 社製インピーダンスアナライザ (4192A) を用いて実施例 1 と同様にして測定したところ、測定されたメモリーウィンドウは、バイアス電圧 -7 V を中心に、最大幅 0.6 V であった。

【0037】

【発明の効果】 (1) 請求項 1, 2 に記載された発明によれば、有機半導体層とその上面もしくは下面に設けた有機強誘電体層とを有する不揮発性有機半導体記憶素子において、前記有機強誘電体層のヒステリシス特性を利用して情報を記憶するようにしたので、有機強誘電体層のヒステリシス特性を利用して情報を記憶できるようにした不揮発性有機半導体記憶素子を低コストで提供でき、しかも、かかる不揮発性有機半導体記憶素子は、柔軟なインテリジェントタグに実装できる。

【0038】 (2) 請求項 3 に記載された発明によれば、

ば、チャネル領域の上方の有機半導体層の上面に対向電極を有しているため、対向電極により強誘電層への分極書き込みをすることができる。

【0039】 (3) 請求項 4 に記載された発明によれば、不揮発性有機半導体記憶素子がプラスチック基板上に形成されているので、柔軟なインテリジェントタグに組み込むことが可能となる。

【0040】 (4) 請求項 5 に記載された発明によれば、有機半導体層が、①ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン並びにそれらのハロゲン化誘導体及びカルコゲン化誘導体よりなる群から選択されるアセン分子材料、②フタロシアニン系化合物、アゾ系化合物及びペリレン系化合物よりなる群から選ばれる顔料及びその誘導体、③ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、ジフェニルメタン化合物、スチルベン化合物、アリールビニル化合物、ピラゾリン化合物、トリフェニルアミン化合物及びトリアリールアミン化合物よりなる群から選択される低分子化合物及びその誘導体、或いは、④ポリチオフェン、長鎖アルキルポリチオフェン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ピレンホルムアルデヒド樹脂及びエチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂よりなる群から選択される高分子材料で構成されているので、その層を形成するために蒸着、塗布・乾燥といった簡易な方法を採用することが可能となり、そのために、製造コストの削減及び素子コストの低減に有効となる。

【0041】 (5) 請求項 6 に記載された発明によれば、前記強誘電体層が、ポリフッ化ビニリデン、フッ化エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン/三フッ化エチレン共重合体、シアノ化ビニリデン、ポリウレア、TGS、及び、ロッシェル塩よりなる群から選択される有機強誘電体材料で構成されているので、その層を形成するために蒸着、塗布・乾燥といった簡易な方法を採用することが可能となり、そのために、製造コストの削減及び素子コストの低減に有効となる。

【0042】 (6) 請求項 7, 8 に記載された発明によれば、前記請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載された不揮発性有機半導体記憶素子と、高周波アンテナと、受信した高周波を電力に変換する素子と、情報演算素子と、表示素子と、を備えているので、情報管理と情報表示とを一体とすることが可能となり、そのために、非接触式カード、スマートタグ、インテリジェントタグ等として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施の形態を示す不揮発性有機半導体記憶素子の断面図である。

【図 2】本発明の他の一実施の形態を示す不揮発性有機半導体記憶素子の断面図である。

【図 3】本発明の他の一実施の形態を示す不揮発性有機

半導体記憶素子における有機強誘電体層のヒステリシス特性を示すグラフである。

【図 4】本発明の一実施の形態を示す不揮発性有機半導体記憶素子の強誘電状態とトランジスタ動作との関係を示す説明図であって、(a)は、ON状態を示し、(b)は、OFF状態を示す。

【図 5】本発明の一実施の形態を示す不揮発性有機半導体記憶素子の電源接続の説明図である。

【図 6】電圧-静電容量測定例とメモリーウィンドウを示す。

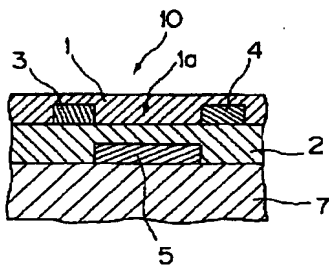
【図 7】物流分野で要請されているインテリジェントタ

グを示す概念図である。

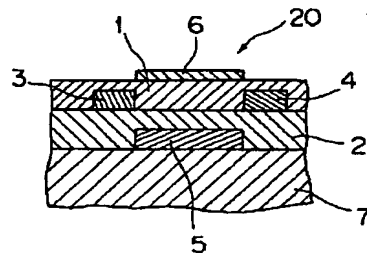
【符号の説明】

- 1 有機半導体層
- 1 a チャンネル領域
- 2 有機強誘電体層
- 3 ソース電極
- 4 ドレイン電極
- 5 ゲート電極
- 6 対向電極
- 10 7 プラスチック基板

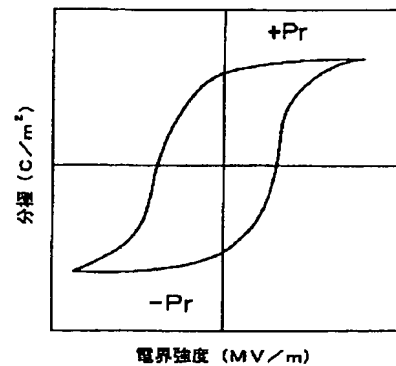
【図 1】



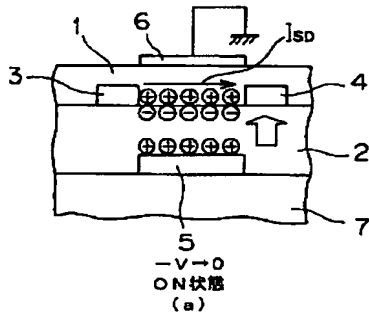
【図 2】



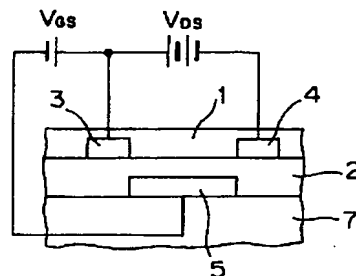
【図 3】



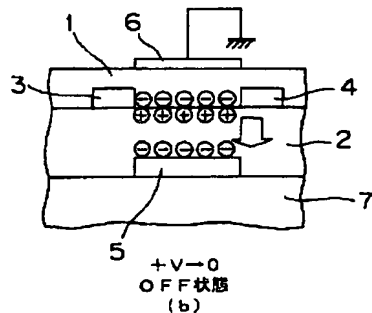
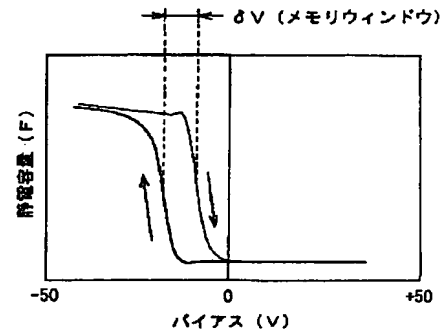
【図 4】



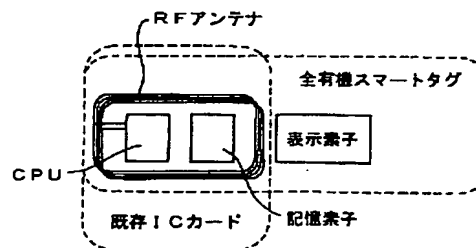
【図 5】



【図 6】



【図 7】





## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 K	5/3467	C 0 8 L	29/12
C 0 8 L	29/12		39/04
	39/04		61/26
	61/26		65/00
	65/00	H 0 1 L	27/10
G 0 6 K	19/07		29/78
	19/077		29/28
H 0 1 L	21/8247	G 0 6 K	19/00
	29/788		H
	29/792		K
	51/00		

F ターム (参考) 4J002 BC001 BJ001 CC171 CE001  
 EA058 EA066 EB146 EN068  
 EQ017 ER018 EU157 EZ007  
 FA097 GQ05  
 5B035 AA00 BB09 BC00 CA06 CA23  
 5F083 FR05 GA30 HA10 JA01 JA31  
 JA36 JA38 JA39 JA60 PR22  
 PR23  
 5F101 BA62 BD12 BE07 BG10